

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/002181

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-036027  
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月13日

出願番号  
Application Number: 特願2004-036027

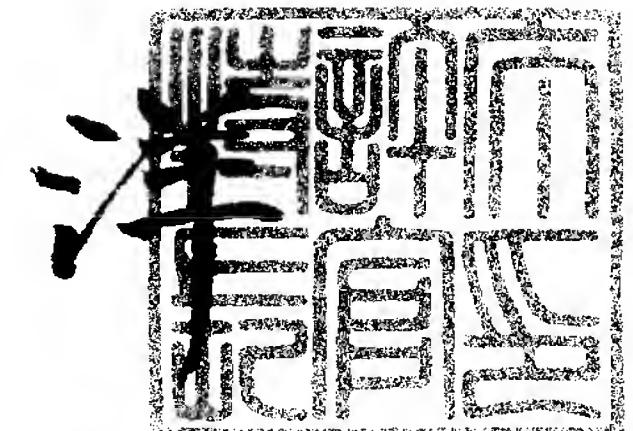
パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号  
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is J P 2004-036027

出願人  
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

2005年 5月11日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 R9022  
【提出日】 平成16年 2月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B09B 3/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府堺市学園町 1-1 大阪府立大学大学院工学研究科内  
【氏名】 吉田 弘之  
【特許出願人】  
【識別番号】 801000061  
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構  
【代理人】  
【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 139757  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0205128

**【書類名】特許請求の範囲**

**【請求項 1】**

亜臨界水による固体粒子含有組成物の分解処理方法であって、前記固体粒子含有組成物と亜臨界水との混合物を、重力方向とは逆方向に流すことにより、この流れにおいて、下から、前記流れによっても一定の箇所に前記粒子が留まる固定粒子層、前記粒子が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層および前記組成物中の成分が亜臨界水に溶解した亜臨界水溶解層の三層の少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより、前記組成物の滞留時間（反応時間）と亜臨界水の滞留時間を異にさせ、前記組成物が分解し亜臨界水に可溶化した前記組成物中の成分の分解程度を調整し、目的とする分解物を回収する方法。

**【請求項 2】**

前記混合物の流速が、静止状態の前記亜臨界水中における前記固体粒子の沈降速度以下である請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

前記混合物が、スラリーである請求項 1 または 2 記載の方法。

**【請求項 4】**

亜臨界水加水分解の反応温度が、130～374℃の範囲であり、反応圧力が、反応温度の飽和水蒸気圧～22 MPa の範囲であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

亜臨界水に代えて若しくは亜臨界水と共に超臨界水を使用する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 6】**

前記固体粒子含有組成物が、廃棄物由来である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 7】**

前記廃棄物が、食品廃棄物、農産廃棄物、水産廃棄物、木材廃棄物および下水処理廃棄物からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 6 記載の方法。

**【請求項 8】**

前記下水処理廃棄物が、活性汚泥および余剰汚泥の少なくとも一つである請求項 7 記載の方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の亜臨界水による固体粒子含有組成物の分解処理方法に使用する分解処理装置であって、加熱手段、加圧手段および縦型反応容器を備え、前記縦型反応容器は、実質的に垂直に設置され、その底部には導入口が形成され、その上部には導出口が形成され、前記固体粒子含有組成物と水との混合物において、前記加熱手段および加圧手段によって前記水を亜臨界水にし、この状態で、前記導入口から前記容器内に噴射導入し、前記容器内において、前記混合物が下から上に流れる際に、前記固定粒子層、前記流動層および前記亜臨界水溶解層が形成され、前記導出口から前記亜臨界水溶解層が導出され、この導出口の位置により、前記亜臨界水溶解層の流れる距離が調整される装置。

**【請求項 10】**

前記導出口が、前記流れ方向に沿って前記容器側壁に複数形成されている請求項 9 記載の装置。

**【請求項 11】**

前記容器が、円筒状容器であり、前記導入口が円形であり、この導入口の直径が、前記円筒状容器内径の1/5～1/15倍の範囲である請求項 9 または 10 記載の装置。

**【請求項 12】**

前記容器を、複数備える請求項 9 から 11 のいずれかに記載の装置。

**【請求項 13】**

前記複数の容器が、それぞれ接続され、この接続が直列接続および並列接続の少なくとも一方の接続である請求項 1 2 記載の装置。

**【請求項 1 4】**

前記複数の容器が、噴入型円筒状一次反応容器および流通管型円筒状二次反応容器であり、これらが直列に接続されており、前記二次反応容器の内径が、前記一次反応容器の内径の 1 ~ 1 / 5 倍の範囲である請求項 1 2 記載の装置。

**【請求項 1 5】**

さらに、前記二次反応容器の反応温度を制御する加熱冷却手段を備える請求項 1 4 記載の装置。

**【請求項 1 6】**

さらに、背圧弁を備え、これにより前記反応容器内の反応圧力が制御される請求項 9 から 1 5 のいずれかに記載の装置。

**【請求項 1 7】**

前記背圧弁の直前に、冷却管を備えている請求項 9 から 1 6 のいずれかに記載の装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体粒子含有組成物の分解処理方法およびそれに用いる装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体粒子含有組成物の分解処理方法およびそれに用いる装置に関する。

【背景技術】

【0002】

食品廃棄物、廃木材等の廃棄物から、有用物を回収する方法として、亜臨界水・超臨界水加水分解反応を用いる技術が知られている。例えば、バイオマス中に多量に含まれるセルロース、でんぶん等に対して亜臨界水・超臨界水による分解反応を施すことにより、単糖類やオリゴ糖に分解し、これらを回収する方法がある。得られた単糖類やオリゴ糖は、更にアルコール発酵若しくはメタン発酵を行なうことにより、より利用しやすいエタノールやメタンガスに変換される（特許文献1参照）。この方法では、予め、木材等の廃棄物を粉碎して微粒子化し、これを水と混合してスラリー化してから亜臨界・超臨界水により分解反応を行う。しかし、この方法では、分解反応の制御が難しく、反応が行き過ぎると、二酸化炭素や水にまで分解してしまい、有用物が回収できず、逆に分解が不十分であっても反応残渣が多く残り、処理効率が悪くなる。このように反応の制御が難しいのは、亜臨界水等による加水分解反応は、廃棄物の固形成分の表面で進行するためと、考えられている。例えば、亜臨界水若しくは超臨界水のセルロースの分解反応では、セルロース自身の分解反応速度よりも、分解物である単糖やオリゴ糖の分解反応速度が速く、単糖やオリゴ等は、有機酸、二酸化炭素若しくは水に分解されてしまったり、互いに重合して炭化したりする。

【0003】

この問題を解決する方法として、両端に孔径 $5\mu\text{m}$ の焼結フィルターを装着した管にセルロース粉末を入れ、亜臨界状態の水を連続的に流通させながら、セルロース粉末表面で分解生成したオリゴ糖を亜臨界水で抽出し、急冷しながら反応器外に取り出すことによって、オリゴ糖の分解等といった副反応を防止する方法がある（特許文献2参照）。しかし、この方法は、バッチ式反応であるために大規模化に適さず、焼結フィルターの細孔が多様な生成物によって閉塞するという問題があった。

【0004】

また、超臨界水を用い、電子機器スクラップ、廃プラスチック等を特殊な形状の流動層で分解・可溶化し、無機固形分を分離した後、高圧反応器でガスと無機塩に完全に分解する方法が提案されている（特許文献3参照）。この方法では、装置は、垂直の隔壁を有する円柱状流動層反応器からなり、下部より超臨界水を圧送しながら、上部より廃棄物の粉碎物を超臨界水に分散したスラリーを圧入する。その結果、有機成分を含んだ廃棄物は、一旦下降して垂直隔壁下部を潜った後に、更に反対側へと流入する。この時に有機成分は、超臨界水に溶解するために反応器上部より流出する。このようにして溶解した有機成分は、更に高圧反応器中で酸化剤を添加されて二酸化炭素等のガス及び無機塩にまで完全に分解される。また、廃棄物中に含まれていたセラミック等の無機粉末は、流動層反応器上部より排出される。この方法では、廃棄物は、流動層反応器内をある一定の流路に沿って移動する間に有機物が超臨界水により分解・可溶化される。反応および抽出溶媒として密度の小さな超臨界状態の水を用いることによって、密度が大きなセラミック、廃プラスチック等を、ガスおよび無機塩にまで完全に分解したり、無機固形物質を分離したりするのに適した方法ではある。しかし、含水率の高い固形分を含む有機廃棄物は、超臨界水に近い密度となるために、分解反応を制御したり、特定の分解物を高収率で得たりしようとする場合にはこの方法では問題がある。また、この方法は、超臨界水と有機廃棄物が別の投入口から流動層に圧入されるために装置形状が複雑であり、少なくとも2つの高価な高圧圧入装置（加圧手段）を必要とする。更に、超臨界水の腐食性に耐えるため、反応器もハステロイ、インコネル等の高価な材質のものを用いなければならぬことによって装置コストが高くなることも問題であった。

## 【0005】

その他、耐圧性反応容器の上部から、亜臨界水と有機廃棄物との混合物スラリーを、前記容器内に噴射導入することによって、前記有機廃棄物を分解処理する方法がある（特許文献4）。しかしながら、この方法によっても有機廃棄物の分解制御は難しい。

【特許文献1】特開2001-262162号公報

【特許文献2】特開平10-327900号公報

【特許文献3】特開2002-210348号公報

【特許文献4】特開2001-246239号公報

## 【発明の開示】

### 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

そこで、本発明の目的は、反応時間を任意に設定でき、大規模化が可能で、さらに、装置コストを低く抑えることができ、選択的に高収率で有用物を回収できる固体粒子含有組成物の分解処理方法およびそれに用いる装置を提供することである。

### 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

前記目的を達成するために、本発明の処理方法は、亜臨界水による固体粒子含有組成物の分解処理方法であって、前記固体粒子含有組成物と亜臨界水との混合物を、重力方向とは逆方向に流すことにより、この流れにおいて、下から、前記流れによっても一定の箇所に前記粒子が留まる固定粒子層、前記粒子が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層および前記組成物中の成分が亜臨界水に溶解した亜臨界水溶解層の三層の少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより、前記組成物の滞留時間（反応時間）と亜臨界水の滞留時間を異にさせ、前記組成物が分解し亜臨界水に可溶化した前記組成物中の成分の分解程度を調整し、目的とする分解物を回収するという方法である。

## 【0008】

また、本発明の装置は、前記本発明の分解処理方法に使用する分解処理装置であって、加熱手段、加圧手段および縦型反応容器を備え、前記縦型反応容器は、実質的に垂直に設置され、その底部には導入口が形成され、その上部には導出口が形成され、前記固体粒子含有組成物と水との混合物において、前記加熱手段および加圧手段によって前記水を亜臨界水にし、この状態で、前記導入口から前記容器内に噴射導入し、前記容器内において、前記混合物が下から上に流れる際に、前記固定粒子層、前記流動層および前記亜臨界水溶解層が形成され、前記導出口から前記亜臨界水溶解層が導出され、この導出口の位置により、前記亜臨界水溶解層の流れる距離が調整される装置である。

### 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の最大の特徴は、組成物の固体粒子は、消滅するまでそれを反応器内にとどめ、その一方で亜臨界水は、それに可溶化した組成物の過度の分解を押さえるべく、また熱分解による炭化を抑えるべく、好みの滞留時間を選べることを可能したものである。本発明は、重力を利用し、前記固定粒子層、流動層および亜臨界水溶解層（プラグフロー層）の少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層を形成することにより、亜臨界水による分解反応を簡単に制御できる。すなわち、本発明では、分解が不十分な固体粒子は、固定粒子層および流動層に留まり、亜臨界水によって分解反応を受けるが、この分解によって生じた成分は亜臨界水に溶解し、亜臨界水溶解層に位置する。この層は、前記容器の上方に流れているので、その流れる距離によって分解反応の時間を調整することが可能である。したがって、適当な距離を流れた亜臨界水溶解層の一部若しくは全部を、前記容器から取り出し分解反応を停止させれば、それ以上の分解が生じることがなく、目的とする分解物が取り出せる。固体粒子が有機物ではなく有機物を含む無機物、例えは、骨等の場合は、亜臨界水により骨中の有機物が分解可溶化することにより粒子が割れて粒子径が小さ

くなり、最終的にはリン酸カルシウムの粉になる。その過程で、流動化開始粒子径より大きな粒子からなる固定粒子層、それより小さな粒子からなる流動層、さらに粉化して亜臨界水と同じ速度すなわちプラグフローの状態となり粉化したリン酸カルシウムを含んだ亜臨界水溶解層の三層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより前記有機物分解程度を調整し、目的とする分解物を回収することができる。また、前記骨中の有機物が、毒性物質や病原性物質、例えは、病原性プリオン等であった場合、この過程で、それらを無害化することができる。また、本発明の方法および装置は、連続式であり、バッチ式に比べ効率がよい。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明において、前記混合物の流速は、静止状態の前記亜臨界水中における前記固体粒子の沈降速度（以下「輸送速度」ともいう）以下であることが好ましい。

##### 【0011】

本発明において、前記混合物は、スラリーであってもよい。

##### 【0012】

本発明において、亜臨界水加水分解の反応温度は、例えは、130～374℃の範囲であり、反応圧力は、例えは、反応温度の飽和水蒸気圧～22MPaの範囲である。

##### 【0013】

本発明において、亜臨界水に代えて若しくは亜臨界水と共に超臨界水を使用してもよい。前記亜臨界水は、例えは、温度134～374℃で圧力0.3～27MPaであり、好ましくは、温度150～350℃で圧力0.5～23MPaであり、より好ましくは、温度170～300℃で圧力0.8～100MPaである。

##### 【0014】

本発明において、前記固形粒子含有組成物は、廃棄物由来であってもよい。本発明は、廃棄物の処理に有用だからである。前記廃棄物は、例えは、食品廃棄物、農産廃棄物、水産廃棄物、木材廃棄物および下水処理廃棄物があげられる。前記下水処理廃棄物は、活性汚泥および余剰汚泥のいずれか若しくは双方であってもよい。また、前述のとおり、前記固形粒子含有組成物は、有機物を含む無機物であってもよい。

##### 【0015】

本発明の装置において、前記導出口は、前記流れ方向に沿って前記容器側壁に複数形成されていることが好ましい。

##### 【0016】

本発明の装置において、前記容器は、円筒状容器であり、前記導入口が円形であり、この導入口の直径が、前記円筒状容器内径の1/5～1/15倍の範囲であることが好ましい。

##### 【0017】

本発明の装置において、前記容器を、複数備えることが好ましい。この場合、前記複数の容器は、それぞれ接続され、この接続は、直列接続および並列接続のいずれであってもよいし、組み合わせたものであってもよい。また、本発明の装置において、噴入型円筒状一次反応容器と流通管型円筒状二次反応容器とが直列に接続されていることが好ましい。この場合、前記二次反応容器の内径が、前記一次反応容器の内径の1～1/5倍の範囲であることが好ましい。また、本発明の装置において、前記二次反応容器の反応温度を制御する加熱冷却手段を備えることが好ましい。

##### 【0018】

本発明の装置において、さらに、背圧弁を備え、これにより前記反応容器内の反応圧力が制御されることが好ましい。この場合、前記背圧弁の直前に、冷却管を備えていることが好ましい。

##### 【0019】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

##### 【0020】

本発明の分解処理装置は、加圧手段、加熱手段および縦型反応容器下部に噴入口を備えている。

#### 【0021】

前記加圧手段としては、例えば、加圧ポンプ等を用いることができる。前記加熱手段は、特に制限されないが、例えば、電気ヒーター、誘導加熱装置、熱媒油、水蒸気による加熱等を用いることができる。

#### 【0022】

本発明の装置では、亜臨界水を用いて組成物の分解を行うことが好ましい。超臨界水は、液体の水に較べて強い酸化力を持ち、拡散係数が大きくなるので、反応溶媒として優れている。一方で、亜臨界水は、殆ど全ての組成物を二酸化炭素にまで完全に分解してしまう超臨界水に較べ、ほとんど酸化力を有せず、かつ強力な加水分解力と油や脂肪酸などに対する強い抽出力を有するので、有用物を容易に得ることができる。また、亜臨界水は、金属等に対する腐食性も低いことから、前記噴入型一次反応装置にハステロイ、インコネル等の高価な材質のものを用いる必要がなく、例えば、通常の耐圧容器で使用されている安価な軟鋼（炭素鋼）等を用いることができる。有機酸が生成する比較的腐食性の激しい条件の場合でも、ハステロイ、インコネル等と比べて遙かに安価なSUS316程度の材質を用いることができる。なお、本発明では、必要に応じ、超臨界水を単独で用いたり、亜臨界水と超臨界水とを併用してもよい。

#### 【0023】

本発明では、固体粒子含有組成物と亜臨界水との混合物を、スラリーとして容器に導入することが好ましい。このようにすれば、高価な高圧圧入装置（加圧手段）は1台で済み装置コストを低く抑えることができる。例えば、予め、固形分を有する廃棄物を粉碎して微粒子化しておき、これと水とを混合してスラリー状にし、これを、前記加熱手段で加熱した後、前記加圧手段により、前記反応装置の下部の導入口より前記容器内に噴射導入する。

#### 【0024】

本発明の装置において、前記反応容器の形状は、特に制限されないが、円筒状であることが好ましい。この反応容器は、その底部に導入口を有しており、ここから前記容器内に前記スラリー等を噴射導入する。前記導入口の口径は、前述のとおりである。例えば、輸送速度若しくはそれ以上の速度で前記スラリーを前記導入口から噴射導入すると、容器内に導入された前記スラリーは、前記導入口内径より前記容器内径が大きいため、その流速が遅くなり、前記粒子の流動化開始速度以上輸送速度以下に調節され、前記容器内に固液流動層を形成することができる。ここで、輸送速度とは、前述のように粒子が静止した流体中を沈降する速度のことであり、もし輸送速度以上の速度で前記容器内を亜臨界水が上昇すると、その流れに乗って固形粒子分は、すべて容器外に流出してしまう。

#### 【0025】

本発明の装置の前記容器内において、その底部では、未反応の比較的大きな固体粒子が多量に存在するため、固定床の状態（固定粒子層）となっているが、次第に亜臨界水による反応を受け、粒径の小さくなった粒子は、流れにより上昇して固液流動層（流動層）を形成する。亜臨界水の分解反応によって生成した有用物は、亜臨界水に溶解してプラグフロー（亜臨界水溶解層）を形成しながら、前記反応容器の高さ方向に移動していく。そして、前記反応容器の上部側壁に複数の取り出し口を設けていれば、前記プラグフローを選択的に取り出すことができる。前記複数の取り出し口のいずれかを選択してプラグフローを取り出すことにより、分解反応時間を調整することができる。一方、固体粒子は、固定粒子層若しくは固液流動層に留まり、ここで、その表面から亜臨界水により分解される。また、前述のとおり、固体粒子が有機物ではなく有機物を含む無機物、例えば、骨等の場合は、亜臨界水により骨中の有機物が分解可溶化することにより粒子が割れて粒子径が小さくなり、最終的にはリン酸カルシウムの粉になる。その過程で、流動化開始粒子径より大きな粒子からなる固定粒子層、それより小さな粒子からなる流動層、さらに粉化して亜臨界水と同じ速度すなわちプラグフローの状態となり粉化したリン酸カルシウムを

含んだ亜臨界水溶解層の三層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより前記有機物分解程度を調整し、目的とする分解物を回収することができる。また、前記骨中の有機物が、毒性物質や病原性物質、例えは、病原性プリオン等であった場合、この過程で、それらを無害化することができる。

【0026】

廃棄物中に含まれる亜臨界水に溶解しない無機分炭化物等は、その密度が有機性固形分に比べ大きいため、前記容器の底部に沈降する。この沈殿物は、前記容器の底部に任意に設けた排出口から排出することができる。

【0027】

また、前記スラリーを、前記容器内まで配管圧送する場合には、前記スラリーの流速は、固体粒子の輸送速度若しくはそれ以上の速度にすることが好ましい。配管圧送時の速度が輸送速度以下となると、前記スラリーに含まれる固体粒子成分が配管底部に堆積し、閉塞の原因となることがある。

【0028】

亜臨界水の密度および粘度は、178°C (1 MPa 飽和水) で  $887 \text{ kg/m}^3$ 、 $0.541 \text{ kg/m \cdot hr}$ 、264°C (5 MPa 飽和水) で  $778 \text{ kg/m}^3$ 、 $0.359 \text{ kg/m \cdot hr}$ 、311°C (10 MPa 飽和水) で  $688 \text{ kg/m}^3$ 、 $0.294 \text{ kg/m \cdot hr}$  である。例えは、亜臨界水の浸透した木粉の密度は、約  $1000 \text{ kg/m}^3$  であるため、適切な流速で亜臨界水を流すことにより流動層を形成できる。

【0029】

亜臨界水の物性値がわかれば、前記固体粒子の粒子径との関係で、その流動化開始速度 ( $U_{mf}$ ) は、Wen の式で計算できる。一方、輸送速度 ( $U_t$ ) も、流体抵抗の式より計算できる。流動化開始速度 ( $U_{mf}$ ) とは、粒子に働く流体抵抗が重力と釣り合う流速のことであり、流動開始速度 ( $U_{mf}$ ) 以上の流速で亜臨界水を圧送することにより、固液流動層を形成することができる。また、輸送速度 ( $U_t$ ) 以上の流速で亜臨界水を圧送すると、固体粒子が前記容器の上部から流出することは、前述のとおりである。

【0030】

固体粒子（固形分）の真比重が  $1500 \text{ kg/m}^3$  の場合における、1 MPa、5 MPa、10 MPa の飽和水で計算した各粒子径 (mm) に対する流動化開始速度 ( $U_{mf}$ )、輸送速度 ( $U_t$ ) およびその比 ( $U_t/U_{mf}$ ) を、下記表 1 に示す。

【0031】

(表 1)

固体真比重 $\text{kg/m}^3$	飽和圧力 MPa	温度 °C	粒子径 mm	$U_{mf}$ $\text{m/s}$	$U_t$ $\text{m/s}$	$U_t/U_{mf}$
1500	1	180	0.05	0.00007	0.006	74.1
			0.1	0.00030	0.017	56.0
			1	0.01187	0.143	12.0
	5	264	0.05	0.00013	0.011	84.2
			0.1	0.00053	0.022	42.2
			1	0.00154	0.165	10.7
	10	311	0.05	0.00018	0.013	74.0
			0.1	0.00073	0.027	37.0
			1	0.0181	0.186	10.3

【0032】

前記表 1 より、加水分解を行う廃棄物を適切な粒子サイズに粉碎し、スラリーとすることにより、輸送中に沈降しない十分な速度で移送、加熱でき、前記反応容器中では十分な流動状態が得られることがわかる。例えは、粒子径が  $0.1 \text{ mm}$  のスラリーを、5 MPa の飽和水で反応させる場合、輸送速度 ( $U_t$ ) は  $0.022 \text{ m/s}$  であることから、その 10 倍の  $0.22 \text{ m/s}$  で輸送すれば十分輸送、加熱は可能であり、前記導入口の 10 倍の内径を持つ前記容器内に入った場合、空筒速度は  $1/100$  になるため、固液流動層で

の亜臨界水の空筒速度は $0.0022\text{ m/s}$ となり、流動化開始速度( $U_{mf}$ )の約4倍の固液流動層が形成できる。ここで、空筒速度とは、亜臨界水流体が前記容器中を上昇する速度のことである。

### 【0033】

前記表1より明らかなように、前記固体粒子の流動化開始速度( $U_{mf}$ )および輸送速度( $U_t$ )は、固体粒子の粒子径により異なり、粒子径が大きいほど流動化開始速度( $U_{mf}$ )、輸送速度( $U_t$ )共に大きくなる。そのため、粒子径の異なる固体粒子含有組成物の粉碎物を、ある一定の空筒速度で前記反応容器中を上昇させた場合、粒子径の大きな固体粒子は、固液流動層を形成せず、前記反応容器内の底部に固定床を形成する。一旦固定床を形成した粒子径の大きな固体粒子も、亜臨界水反応により表面から溶解し粒径が小さくなることにより上昇し固液流動層を形成するようになる。なお、比較的粒子径および真比重の揃った固体粒子成分を含む組成物の亜臨界水分解を行う場合、その粒子径が流動化開始粒子径より小さいときは、固定床を形成しない場合もある。

### 【0034】

このように、本発明では、反応させる固体粒子(固体分)の密度、粒子径および反応温度により幅広く固液比および反応時間を設定することが可能である。流量は、例えば、前記加圧手段で制御でき、例えば、加圧ポンプを用いた場合、その回転数のみで調節できる。

### 【0035】

本発明において、前記反応容器における反応温度は、前記加熱手段により調節されるが、その温度は、 $130\sim374^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $150\sim350^\circ\text{C}$ の範囲であることがより好ましく、 $170\sim300^\circ\text{C}$ の範囲であることがさらに好ましい。 $150^\circ\text{C}$ 以上であれば、反応時間が長くなりすぎることもなく、また $300^\circ\text{C}$ 以下であれば、分解反応が過度に進むおそれも無く、また前記反応容器の腐食が防止される。

### 【0036】

本発明の装置では、反応時間が極端に長くならない範囲で、比較的低温で反応を行うことにより、有用物の熱分解を防ぎ、ランニングコストを低減することが好ましい。例えば、残飯に多量に含まれるでんぶんを加水分解してグルコース、オリゴ糖を得る場合、でんぶんは、比較的加水分解を受けやすく、また熱分解により炭化を起こしやすいため、 $150\sim220^\circ\text{C}$ で加水分解を行うことが好ましい。また、例えば、おからに含まれるセルロースを加水分解して同様にグルコース、オリゴ糖を得る場合には、セルロースは、でんぶんに比べ加水分解速度が遅いため、反応温度は、 $200\sim250^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。また、例えば、魚あらに含まれるタンパク質、脂質を加水分解してアミノ酸および有機酸を回収する場合には、 $150^\circ\text{C}\sim250^\circ\text{C}$ で運転されることが好ましい。

### 【0037】

また、本発明の装置では、前記噴入型一次反応容器および流通管型二次反応容器を設けてもよい。これにより、亜臨界水による分解反応をさらに長時間行うことが可能である。

### 【0038】

前記流通管型二次反応容器は、加熱冷却手段を有することが好ましい。また、前記流通管型二次反応容器の接続において、その導出管および導入管には、それぞれ切り替えバルブを有することが好ましい。

### 【0039】

前記噴入型一次反応容器と流通管型二次反応容器とは、直列に連結し、その流量が一つの加圧手段により調整するようにしてもよい。この場合、前記噴入型一次反応容器および前記流通管型二次反応容器の反応圧力および反応温度は、前記容器内での沸騰防止のために大きく変化させない方がよい。したがって、前記流通管型二次反応容器では、その反応達成度は、亜臨界水の流速、つまりその内径に依存し、滞留時間は、その長さに依存することになる。

### 【0040】

被反応物と反応温度によるが、液相の反応達成度を適正に保つためには、前述のように

、前記流通管型二次反応容器の内径は、噴入型一次反応装置の内径の1～1/5倍の範囲とすることが好ましい。

#### 【0041】

また、反応時間を長くする目的で、前記流通管型二次反応容器を、複数個、連結管により並列に結合して、適切な滞留時間を確保してもよい。この場合、連結管に切り替えバルブを設ければ、これをそれぞれ開閉することで、使用する流通管型二次反応容器を選択して反応時間を調節することができる。

#### 【0042】

前記流通管型二次反応容器は、前記噴入型一次反応容器と接続されているため、その反応温度は、前記噴入型一次反応容器の温度とほぼ等しくなるように調整することが好ましい。加水分解反応等により発熱する場合には、前記噴入型一次反応容器の反応温度とほぼ等しくなるまで冷却することが好ましく、また、放熱等により流通管型二次反応容器の反応温度が噴入型一次反応容器の反応温度より低くなる場合には、加熱することが好ましい。

#### 【0043】

前記流通管型二次反応容器の反応温度が、例えば、150℃以下になると、加水分解等の反応速度が遅くなり、前記流通管型二次反応容器の長さを著しく長くしなければならない場合がある。また、例えば、300℃を超えると、加水分解物の熱分解反応速度が大きくなり、高い収率で目的生成物を回収することが困難になると同時に前記流通管型二次反応容器が腐食することがある。

#### 【0044】

反応を促進させるために、および熱分解を抑制するために、硫酸、塩酸、リン酸等の酸触媒、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ触媒、酸化マンガン、酸化銅などの金属酸化物系触媒、ロジウム、ルテニウム、パラジウム等の希土類酸化物系触媒、金、白金等の貴金属系触媒等、一般に亜臨界水加水分解反応に用いられている触媒を用いてよい。この場合、触媒の添加方法は、予め前記スラリーに添加してもよく、また前記流通管型二次反応容器のみで用いる場合には、前記流通管型二次反応容器の導入用連結管に注入口を設け、ここから注入してもよい。

#### 【0045】

本発明の装置では、反応圧力を制御を、背圧弁の開度の調整で行ってよい。また、本発明の装置では、前記背圧弁の直前に、冷却管を備えていてよい。冷却管を備えることで、安全に反応終了物を、製品タンク等に回収できる。製品タンクでは、目的生成物が水溶性のオリゴ糖、单糖類、アミノ酸等である場合は、水に溶解した状態で回収され、油、脂肪酸等の水不溶性物質の場合は、水溶液上部に滞留する。

#### 【0046】

図1に、本発明の連続式分解処理装置の一例の概略構成を示す。図示のように、この装置は、前記噴入型一次反応容器3と、4つの前記流通管型二次反応装置4と、加圧手段1と、加熱手段2と、冷却管5と、背圧弁6と、2つの製品回収タンク9、7と、排出物回収タンク8とを、主要構成要素としている。前記一次反応容器3は、縦型で円筒状であり、実質的に垂直に設置されている。前記一次反応容器3の底部には、導入口10および排出口11が形成されている。前記導入口10には、加圧手段1および加熱手段2が管により連結されている。また、排出口11には、排出物回収タンク8が管により連結されている。前記一次反応装置の頭部および側壁には、合計8個の取り出し口101～108が形成されており、頭部に形成された取り出し口101は、管によって前記二次反応容器4と連結しており、側壁に形成された7個の取り出し口102～108は、それぞれバルブを介して製品回収タンク9に連結している。4つの前記二次反応容器4は、それぞれ管で連結され、それぞれの管には切り替えバルブが設けられており、これによって直列接続および並列接続が自在に切り替えられるようになっている。そして、これら4つの前記二次反応容器4は、管によって冷却管5と連結し、さらに背圧弁と連結しており、この背圧弁6の先には、製品回収タンク7が配置されている。

## 【0047】

この装置を用いた組成物の分解処理は、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、固形分含有組成物を予め粉碎し粒子化して水と混合し、スラリーを調製する。このスラリーを管を通じて加圧手段1に送って加圧し、ついで加熱手段2に送って加熱して前記水を亜臨界状態にし、この状態で前記導入口10から前記一次反応容器3の底部より、前記容器内に噴射導入する。この容器3内において、下から、固定粒子層、流動層および亜臨界水溶解層がそれぞれ形成される。そして、前記容器3の側壁に設けられた7個の取り出し口102～108を選択して亜臨界水溶解層の一部若しくは全部を取り出し、亜臨界状態を解除することにより反応を停止させ、亜臨界水分解反応の程度（時間）を調節する。また、さらに反応を続行させたい場合には、前記容器3の頭部の取り出し口101から、前記容器3の内容物を取り出し、管によって前記二次反応容器4に導入する。ここでは、4つの前記二次反応容器があるので、それぞれの管に設けられた切り替えバルブの開閉を組み合わせることにより、4つの前記二次反応容器を直列若しくは並列又はこれらの組み合わせで接続することができ、これによって分解反応を調節できる。そして、前記二次反応容器4から、管を通じて冷却管5および背圧弁6を介して、製品回収タンク7に、目的とする分解物を回収する。冷却管5により、目的とする分解物を冷却できる。背圧弁6は、前記一次反応容器および前記二次反応容器の双方もしくはいずれか一方の圧力を調整するためのものである。そして、前記一次反応容器3の底部に体積した未反応物を、管を通じて排出口11から排出物回収タンク9に回収する。

## 【実施例1】

### 【0048】

図1の連続式分解処理装置を用いて、魚あらの亜臨界水処理を行った。導入口10の内径を15mm、一次反応容器3の内径を128mm、高さを3mとした。このとき、導入口10の内径は、一次反応容器3の内径の約1/9倍である。流速を1リットル/m inとし、反応温度200°Cおよび260°Cの2通りの処理を行った。反応温度200°Cでの結果を、図2～4のグラフに、反応温度260°Cでの結果を図5、6のグラフに示す。なお、図2のグラフの縦軸には、各相の収率(kg/kg—乾燥原料)を、図3～6のグラフの縦軸には、水相中の各物質の収率(kg/kg—乾燥原料)を、図2～6の横軸には、噴入型一次反応装置3での滞留時間(反応時間)をとっている。噴入型一次反応装置3での滞留時間(反応時間)は、噴入型一次反応装置3の高さ方向に設けた複数の取り出し口101～107のいずれかを選択することで変更した。図2～6の横軸の上部に、取り出し口101～107のそれぞれの位置での滞留時間(反応時間)を示した。また、図4、6におけるアミノ酸の略称は、以下に示すとおりである。なお、この実施例において、前記二次反応容器4は使用していない。

A S P	アスパラギン酸
T H R	トレオニン
S E R	セリン
G L U	グルタミン酸
P R O	プロリン
G L Y	グリシン
A L A	アラニン
C Y S	シスチン
V A L	バリン
M E T	メチオニン
I L E	イソロイシン
L U E	ロイシン
T Y R	チロシン
P H E	フェニルアラニン
L Y S	リシン
H I S	ヒスチジン

## 【実施例 2】

## 【0049】

図1の連続式分解処理装置を用いて、活性汚泥の余剰汚泥の亜臨界水処理を行った。導入口10の内径を15mm、一次反応容器3の内径を128mm、高さを3mとした。このとき、導入口10の内径は、一次反応容器3の内径の約1/9倍である。流速を1リットル/minとし、反応温度160°C、200°Cおよび240°Cの3通りの処理を行った。反応温度160°Cでの結果を、図7、8のグラフに、反応温度200°Cでの結果を、図9、10のグラフに、反応温度240°Cでの結果を図11、12のグラフに示す。なお、図7～12のグラフの縦軸には、水相中の各物質の収率(kg/kg-乾燥原料)を、横軸には、噴入型一次反応装置3での滞留時間(反応時間)をとっている。噴入型一次反応装置3での滞留時間(反応時間)は、噴入型一次反応装置3の高さ方向に設けた複数の取り出し口102～107のいずれかを選択することで変更した。図7～12の横軸の上部に、取り出し口102～107のそれぞれの位置での滞留時間(反応時間)を示した。また、図8、10、12におけるアミノ酸の略称は、実施例1の図4、6におけるアミノ酸の略称と同様である。なお、この実施例において、前記二次反応容器4は使用していない。

## 【0050】

図2に示したように、200°Cで魚あらの亜臨界処理を行ったところ、残存固体の収率は、最も反応時間の短い取り出し口107でも0.05(kg/kg-乾燥原料)以下であり、魚あらの分解が十分に進んでいることがわかる。また、例えば、図8に示したように、160°Cで活性汚泥の余剰汚泥の亜臨界処理を行う際には、取り出し口103を選択することで、メチオニンを高収率で回収できることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0051】

以上のように、本発明によれば、例えば、焼却処分される廃棄物を資源化できるから、本発明は、例えば、環境資源化、ゼロエミッション技術の確立等に有用である。また、本発明によれば、例えば、廃棄物が含有する有機酸、アミノ酸等の有用物の資源化も可能である。さらに、酢酸等の有機酸をメタン発酵の原料に用いれば、高速・高消化率メタン発酵が可能となり、高効率でエネルギー化も可能となる。さらに、本発明によれば、例えば、病原性ブリオン等を含むおそれのある肉骨粉等も無毒化および資源化が可能であるから、本発明は、例えば、環境浄化等にも有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0052】

【図1】本発明の連続式分解処理装置の構成の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施例における滞留時間に対する各相の収率を示すグラフである。

【図3】本発明の一実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図4】本発明の一実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図5】本発明のその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図6】本発明のその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図7】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図8】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図9】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の

収率を示すグラフである。

【図10】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図11】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

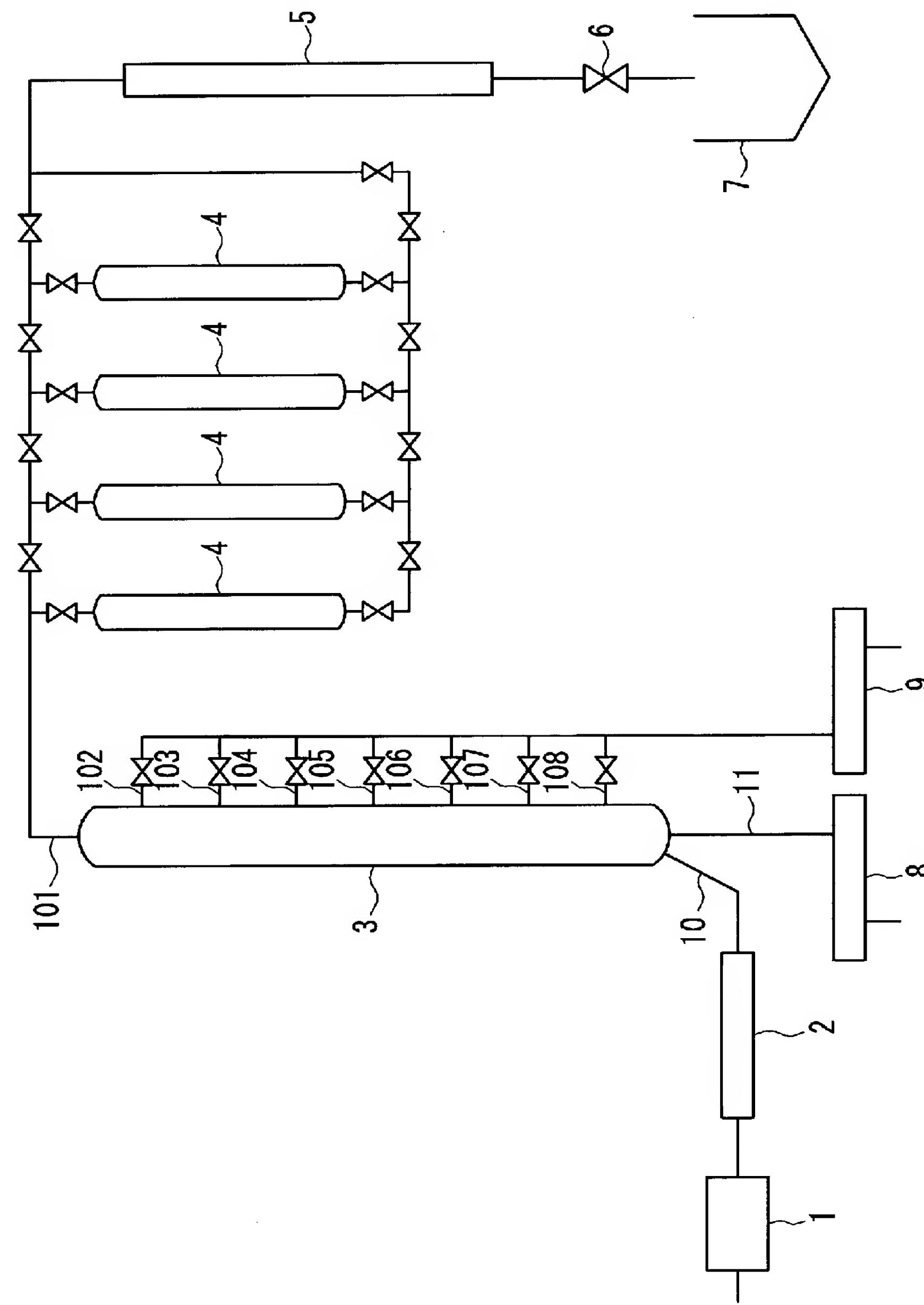
【図12】本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【符号の説明】

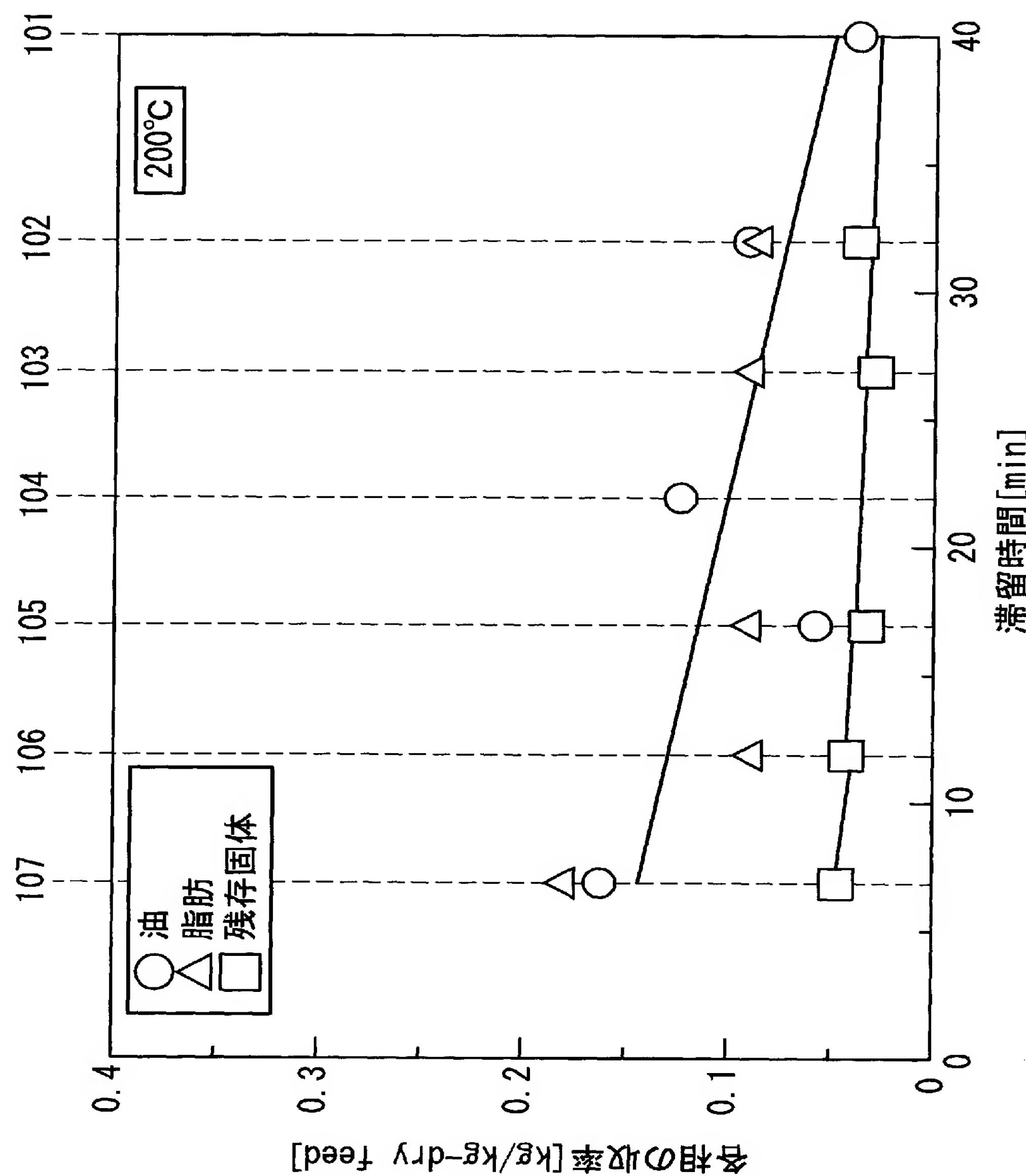
【0053】

- 1 加圧手段
- 2 加熱手段
- 3 噴入型一次反応容器
- 4 流通管型二次反応容器
- 5 冷却管
- 6 背圧弁
- 7、9 製品回収タンク
- 8 排出物回収タンク
- 10 導入口
- 11 排出口
- 101、102、103、104、105、106、107、108 取り出し口

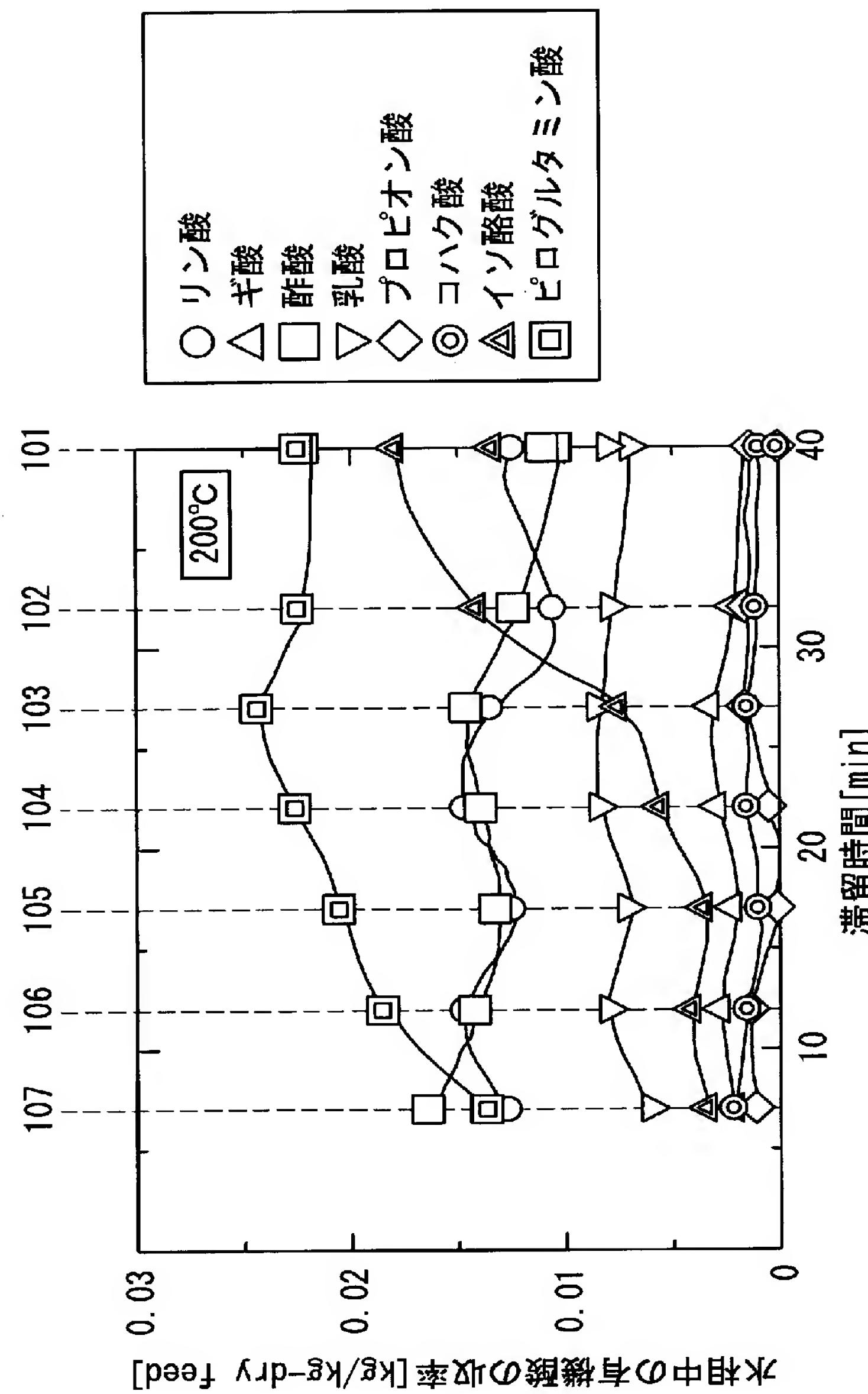
【書類名】 図面  
【図 1】



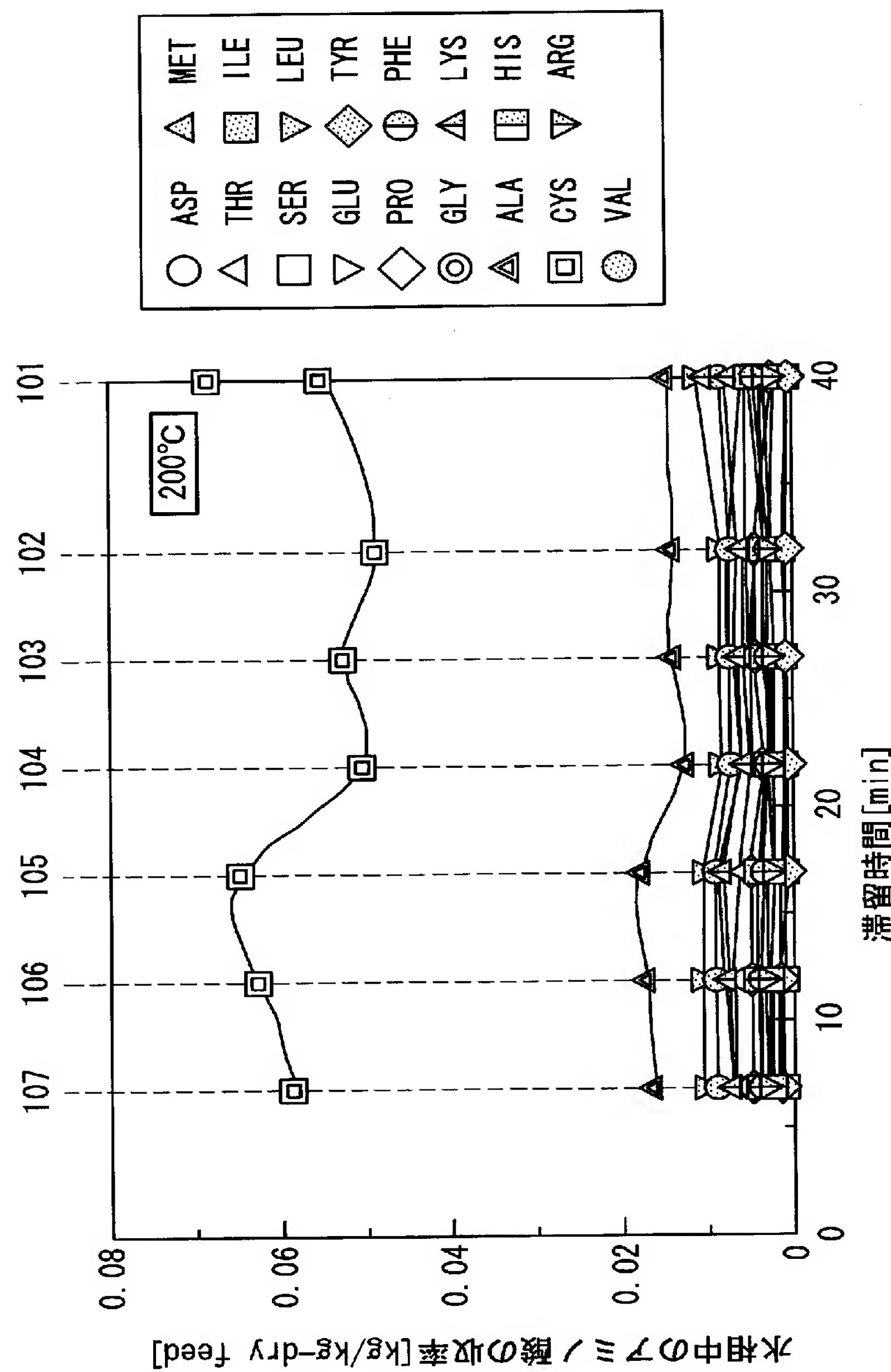
【図2】



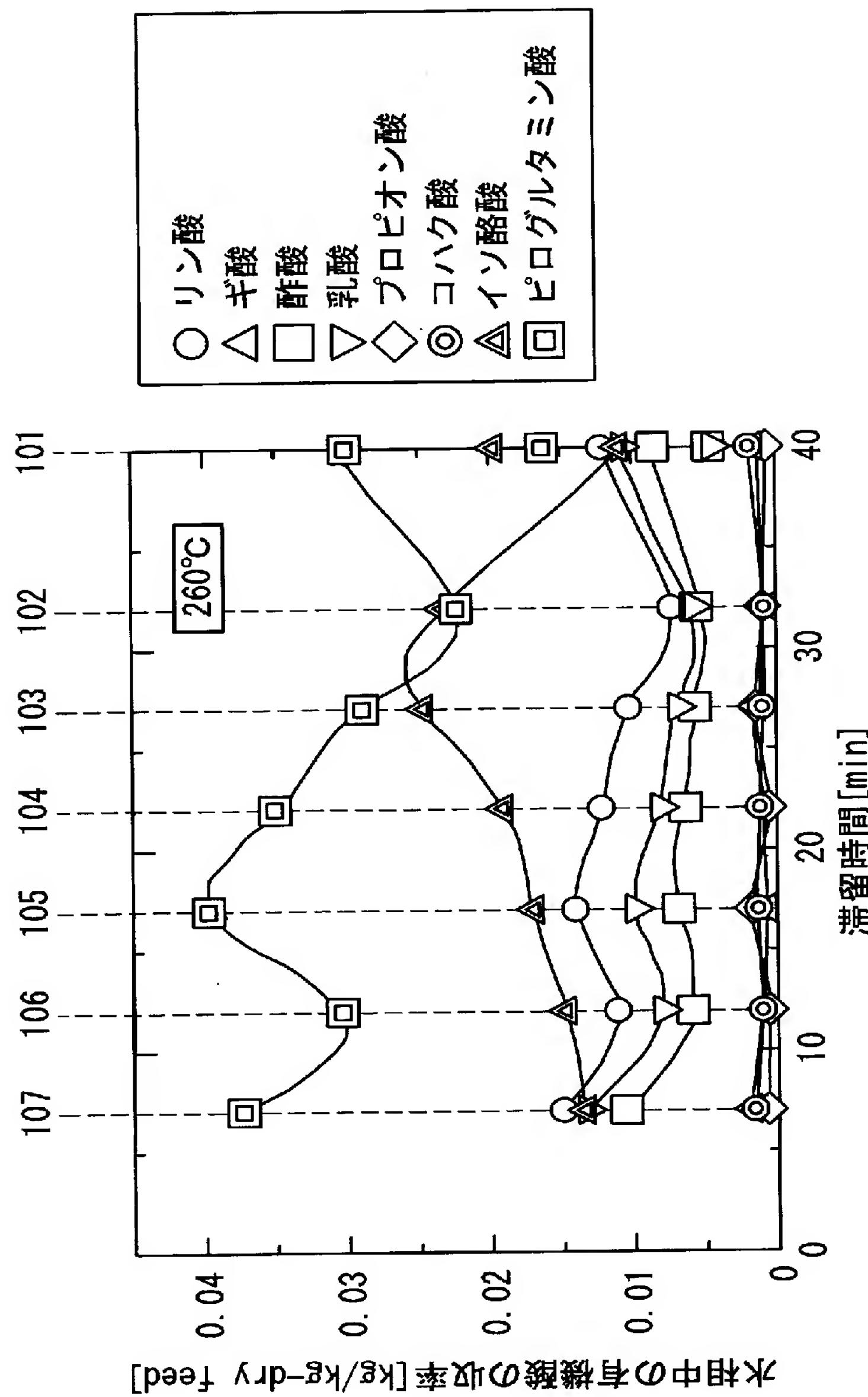
【図3】



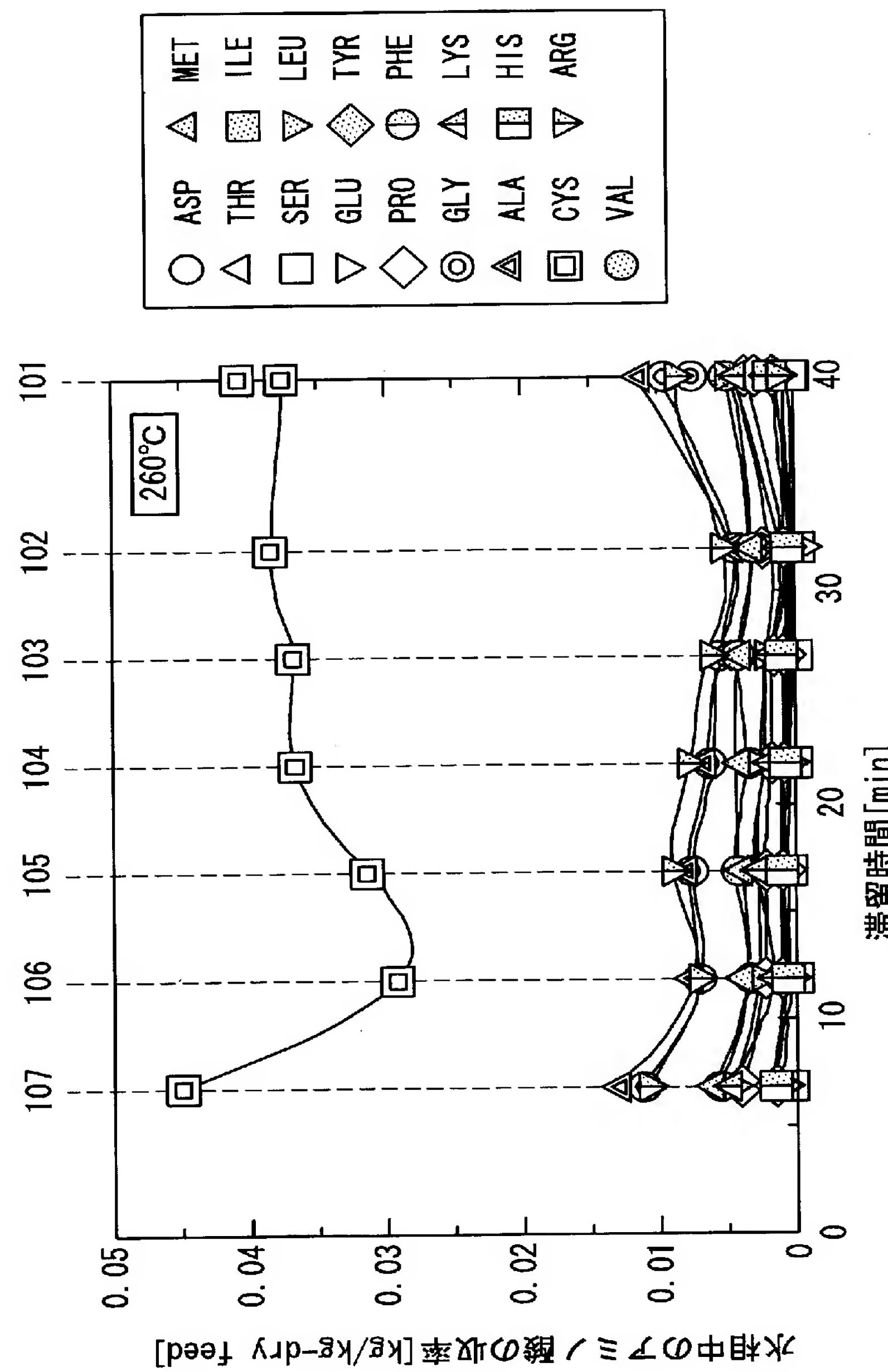
【図4】



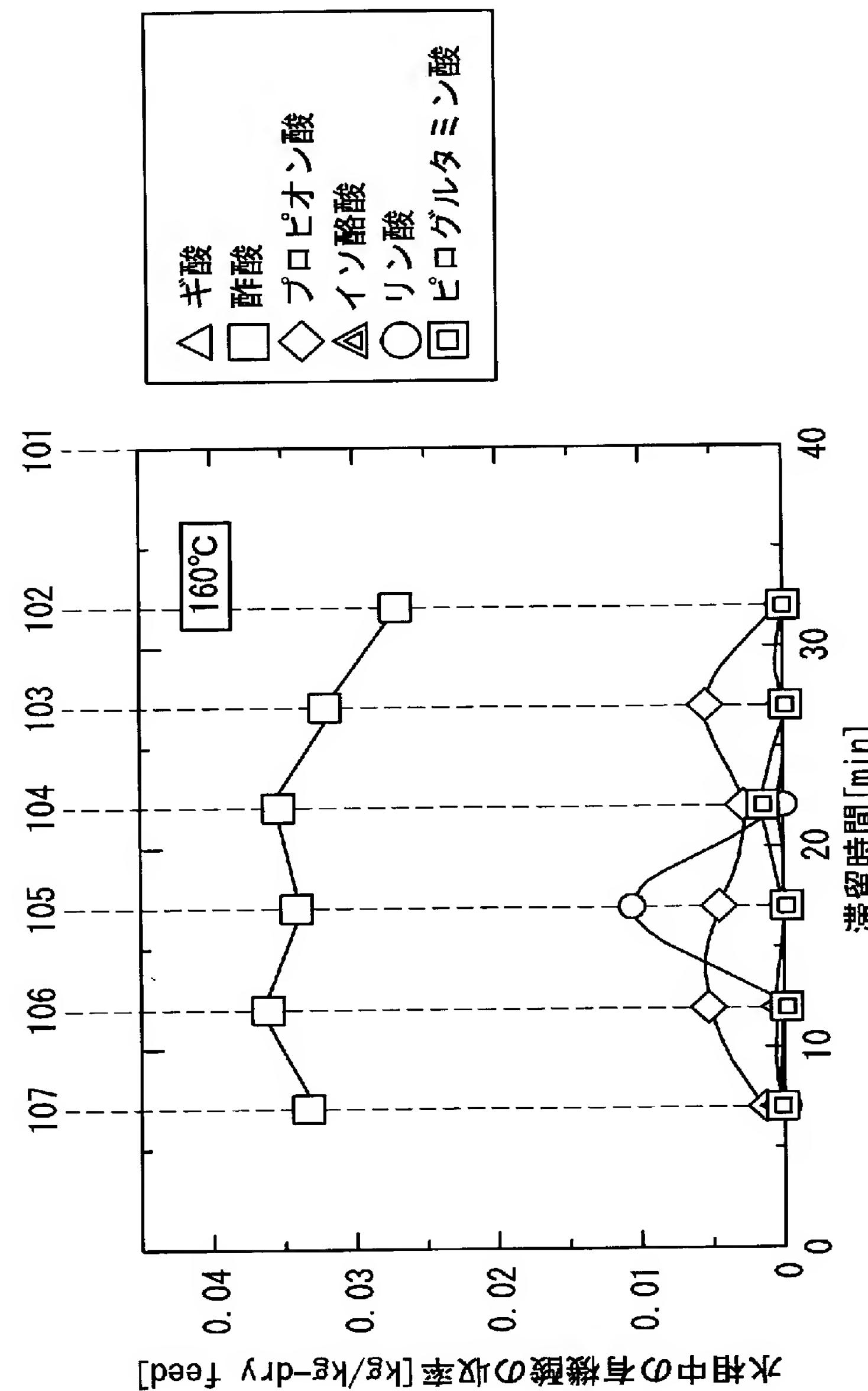
【図 5】



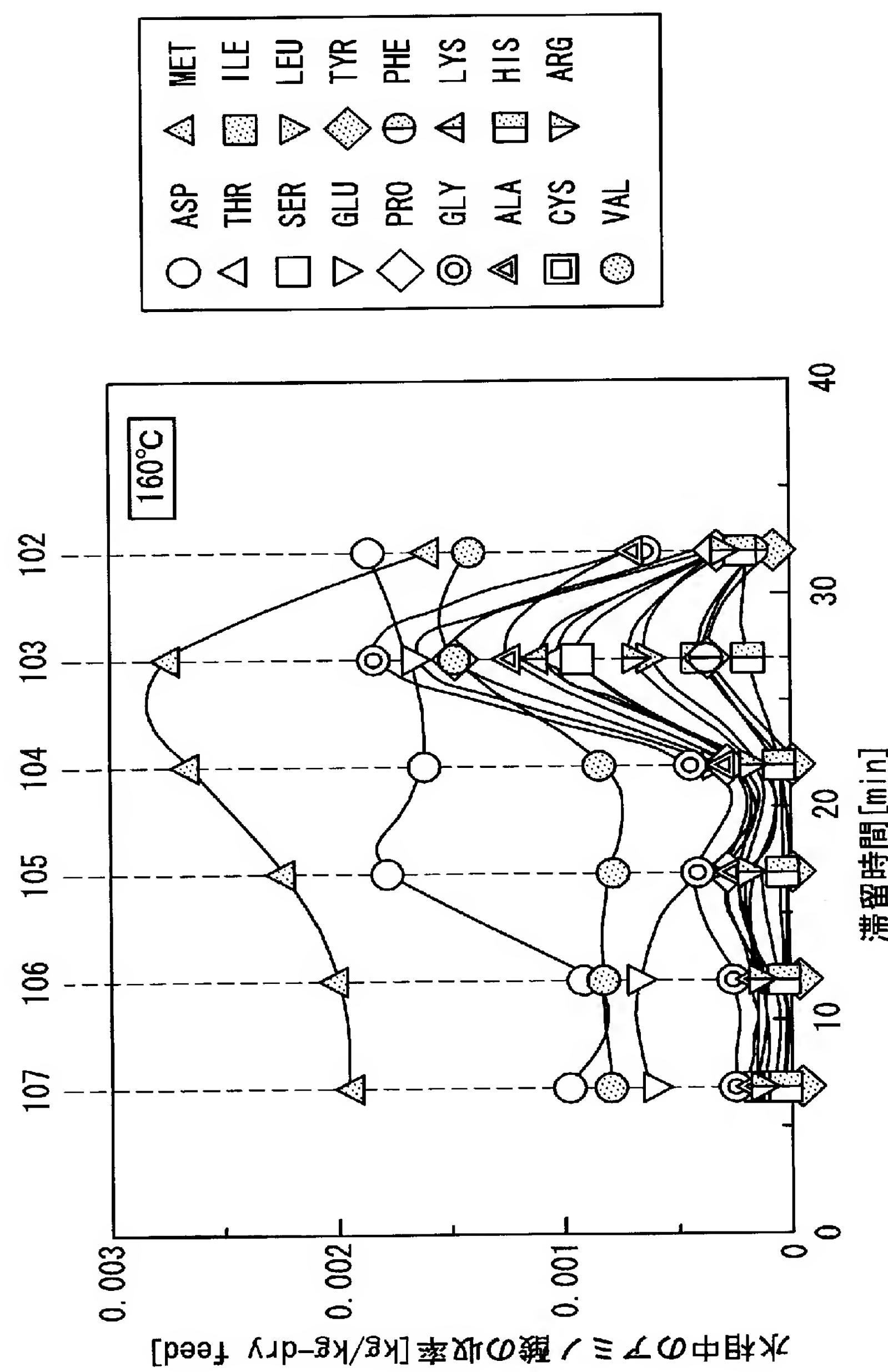
【図 6】



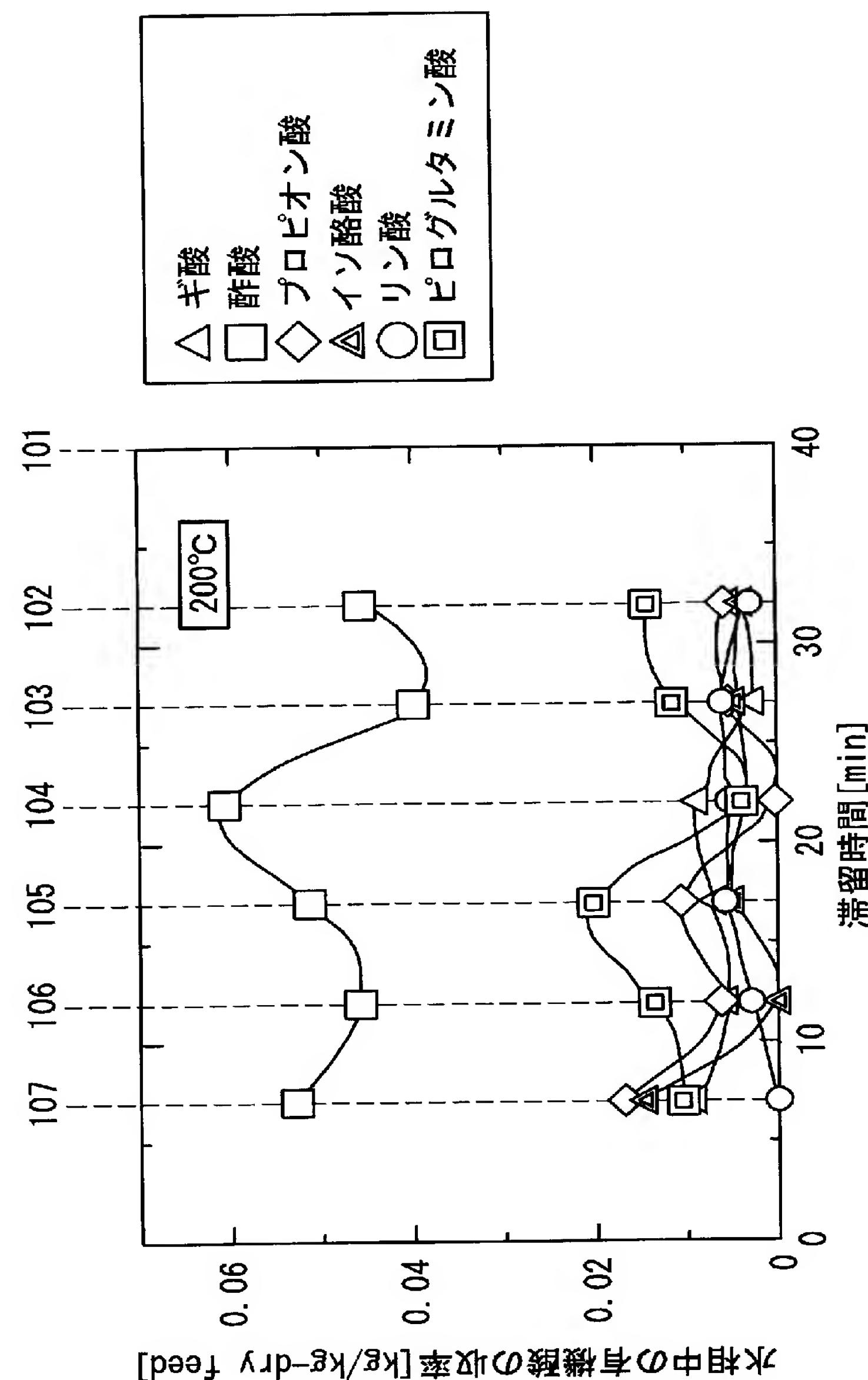
【図7】



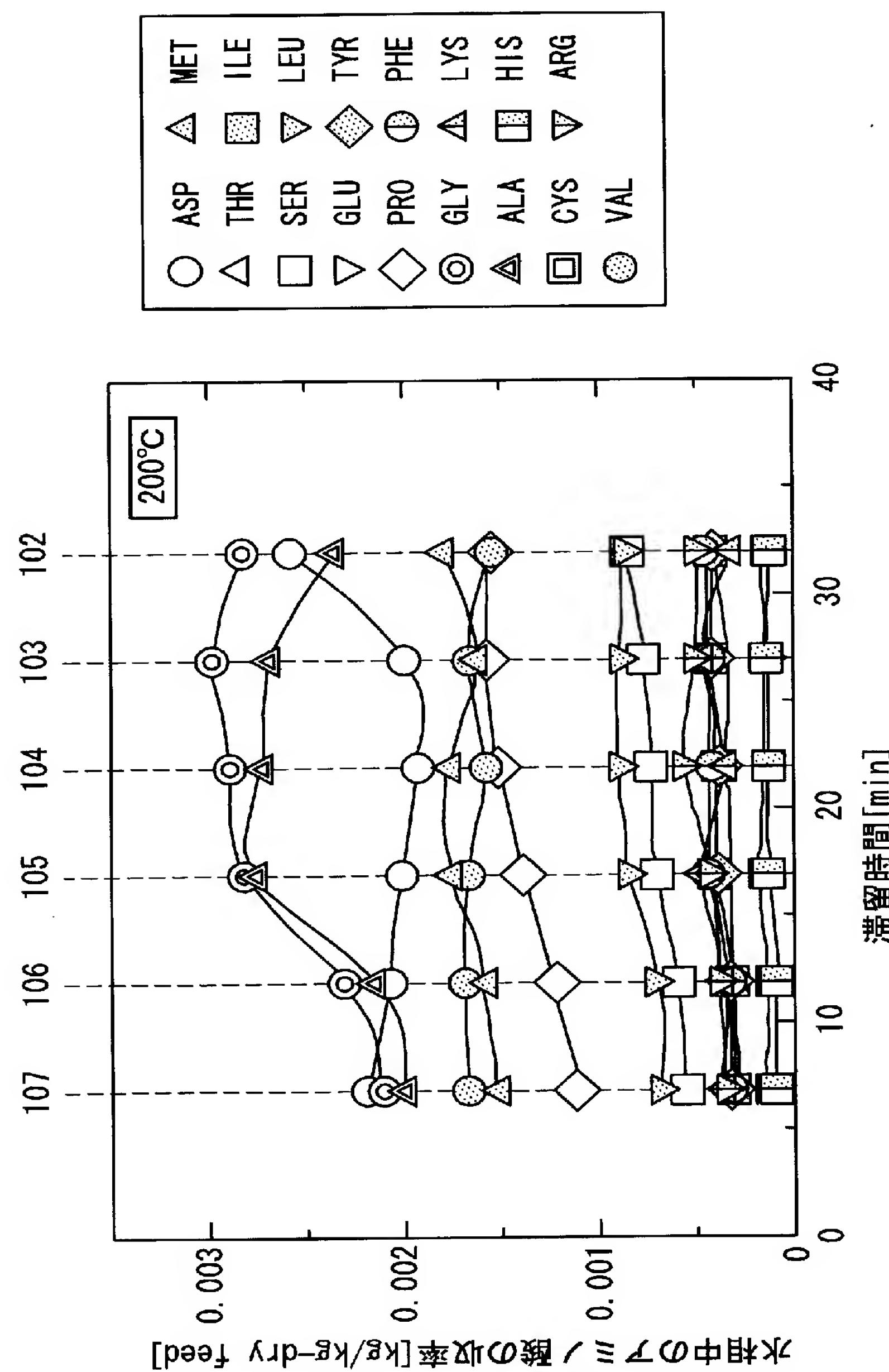
【図8】



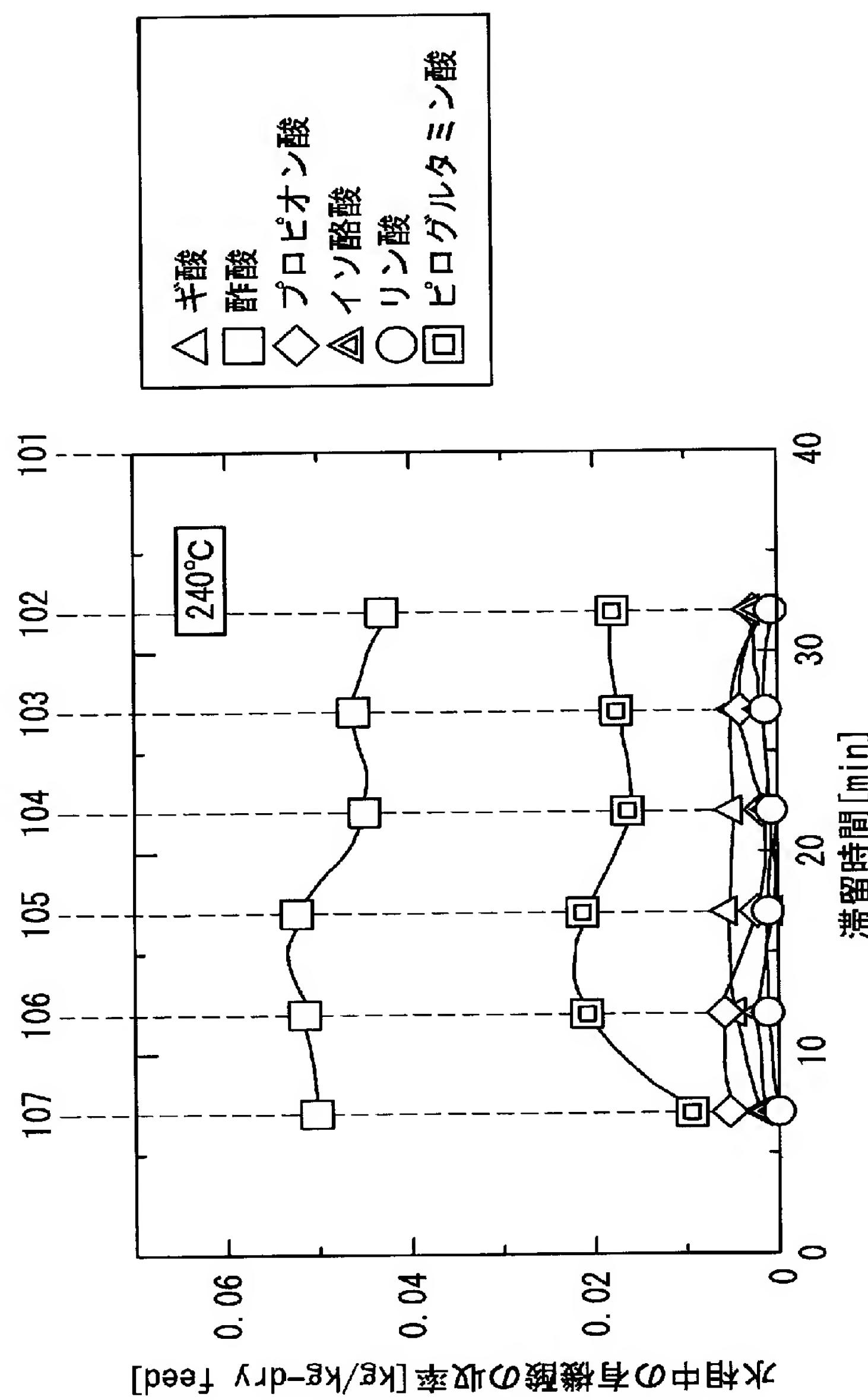
【図 9】



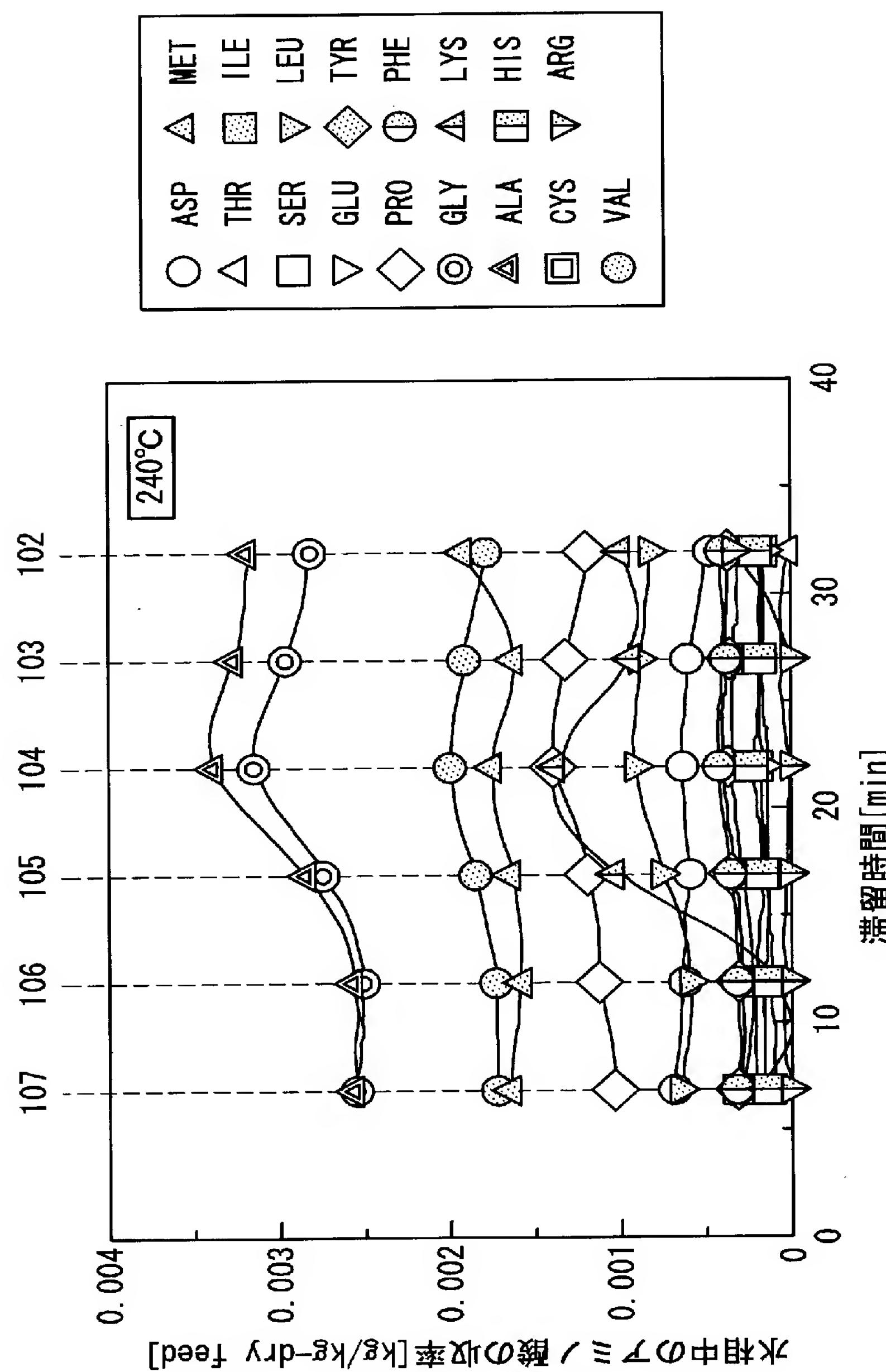
【図 10】



【図 1-1】



【図 1 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 反応時間を任意に設定でき、大規模化が可能で、さらに、装置コストを低く抑えることができ、選択的に高収率で有用物を回収できる固体粒子含有組成物の処理方法を提供する。

【解決手段】 固体粒子含有組成物と水とのスラリーを調製し、これを加圧手段1で加圧し、ついで加熱手段2で加熱することにより前記水を亜臨界状態にし、これを縦形反応容器3に、その底部の導入口10より噴射導入する。前記容器3の中では、下から順に、固定粒子層、流動層および亜臨界水溶解層が形成され、前記容器3の側壁に複数形成された取り出し口102～107を選択して前記亜臨界水溶解層の一部若しくは全部を取り出すことで、分解反応時間を調整する。

【選択図】 図1

出願人履歴

801000061

20010913

新規登録

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内  
財団法人大阪産業振興機構